

51

BUNDESREPUBLIK-DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 22 b, 15/00

DEUTSCHES PATENTAMT



C 22 B 15 / 00

52

Deutsche Kl.:

40 a, 15/00

10

11

21

22

43

44

Auslegeschrift 1 558 425

Aktenzeichen: P-15-58-425-5-24 (N 30354)

Anmeldetag: 14. April 1967

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 31. Oktober 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 15. April 1966

33

Land: Großbritannien

31

Aktenzeichen: 16590-66

54

Bezeichnung: Verfahren zur kontinuierlichen Extraktion von Kupfer aus geschmolzenen Eisensilikatschlacken

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Noranda Mines Ltd., Toronto, Ontario (Kanada)

Vertreter gem. § 16 PatG: Müller-Bore, W., Dr.; Manitz, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Deufel, P., Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.; Pat.-Anwälte, 3300 Braunschweig u. 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Themelis, Nickolas John, Beaconsfield; Spira, Paul, Montreal; Ajersch, Frank, Ville d'Anjou; Quebec (Kanada)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

US-PS 2 295 219

US-PS 2 035 016

US-PS 1 822 588

v. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 1, 1953, S. 376 bis 378

US-PS 2 857 263

Chemisches Zentralblatt 1957, S. 12294

US-PS 2 035 016

Chemisches Zentralblatt 1966, 39, 2486

US-PS 3 506 435

DT 1558425

Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Extraktion von Kupfer aus geschmolzenen Eisensilikatschlacken durch Kontaktieren der geschmolzenen Eisensilikatschlacke mit einem geschmolzenen Sulfidmaterial, in welchem das Kupfer löslicher als in der Schlacke ist, und durch Abtrennen der extrahierten Schlacke von dem Sulfidmaterial, das mit Kupfer angereichert ist, dadurch gekennzeichnet, daß aufeinanderfolgende Schlackenchargen mit einer einzigen Charge aus geschmolzenem Eisensulfid, Kupfersulfid oder Kupferstein ohne Zusatz von metallischem Eisen extrahiert werden, bis der Gehalt an Kupfer des geschmolzenen Sulfidmaterials sich dem Kupfergehalt der Schlacke im Gleichgewichtszustand nähert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pyrite dem geschmolzenen Sulfidmaterial in bestimmten Intervallen zugesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus geschmolzenem Sulfidmaterial und Schlackencharge gerührt wird, insbesondere unter Verwendung einer ausreichenden Menge eines reduzierenden Gases.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Extraktion von Kupfer aus geschmolzenen Eisensilikatschlacken durch Kontaktieren der geschmolzenen Eisensilikatschlacke mit einem geschmolzenen Sulfidmaterial, in welchem das Kupfer löslicher als in der Schlacke ist, sowie durch Abtrennen der extrahierten Schlacke von dem Sulfidmaterial, das mit Kupfer angereichert ist. Insbesondere kommen als zu extrahierende Eisensilikatschlacken Schachtofenschlacken sowie Flammofenschlacken in Frage.

Aus »Chemisches Zentralblatt«, 1957, S. 12294, Referat von R. Wagemann, und 1966, Heft 39, Referat 2486, sind bereits gewisse Zusammenhänge zwischen dem Kupfergehalt in einer Eisensilikatschlacke und einem mit dieser in Kontakt stehenden geschmolzenen Sulfidmaterial bekannt. Wie jedoch insbesondere die Patentliteratur zeigt, hängt die Verteilung des Kupfers zwischen einer flüssigen Eisensilikatschlacke und einem mit dieser in Kontakt stehenden flüssigen Sulfidmaterial von einer Reihe von Faktoren ab, beispielsweise von bestimmten Elementen sowohl in der Schlacke als auch in dem Sulfidmaterial.

So beschreibt die USA.-Patentschrift 2 295 219 ein Verfahren zur Extraktion von bestimmten Metallen, wie Gold, Silber, Kupfer, Nickel und Kobalt, aus Eisensilikatschlacken unter Verwendung von Eisensulfid. Dieses nur chargenweise durchführbare Verfahren bedingt, daß das zur Extraktion verwendete Eisensulfid einen Gehalt an nicht oxydiertem Eisen aufweist, der 1 Atom Eisen pro Atom Schwefel übersteigt. Eine gewisse »Eisenaktivität« wird zur erfolgreichen Durchführung dieses Verfahrens als unbedingt notwendig angesehen.

Davon ganz abgesehen, daß dieses bekannte Verfahren nur chargenweise durchgeführt werden kann,

müssen zu seiner Ausführung aufeinanderfolgende Chargen an Sulfidmaterial verwendet werden, um eine gegebene Charge an Eisensilikatschlacke an den genannten Elementen abzureichern. Dieses Verfahren hat daher auf Grund seiner Unwirtschaftlichkeit keinen Eingang in die Technik gefunden.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein kontinuierlich durchzuführendes Verfahren zur Extraktion von Kupfer aus Eisensilikatschlacken unter Verwendung eines geschmolzenen Sulfidmaterials zu schaffen. Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs geschilderten Gattung in überraschender Weise dadurch gelöst, daß aufeinanderfolgende Schlackenchargen mit einer einzigen Charge aus geschmolzenem Eisensulfid, Kupfersulfid oder Kupferstein ohne Zusatz von metallischem Eisen extrahiert werden, bis der Gehalt an Kupfer in dem geschmolzenen Sulfidmaterial sich dem Kupfergehalt der Schlacke im Gleichgewichtszustand nähert.

Es war äußerst überraschend, daß durch die erfindungsgemäß durchgeführte Extraktion von aufeinanderfolgenden Schlackenchargen mit einer einzigen Charge aus dem geschmolzenen Sulfidmaterial eine Anreicherung an Kupfer in dem Sulfidmaterial und eine erhebliche Abreicherung an Kupfer in dem extrahierten Schlackenmaterial erfolgt, da auch in den USA.-Patentschriften 2 035 016 und 1 822 588 Verfahren, Schlacke und Sulfidmaterial, insbesondere Kupferstein, miteinander zu verrühren, um in der Schlacke enthaltenes Kupfer in das Sulfidmaterial zu überführen, beschrieben werden, ohne daß dabei der geringste Hinweis darauf zu finden ist, die an sich wirtschaftlichste Methode anzuwenden, welche darin besteht, verschiedene aufeinanderfolgende Silikatchargen mit einer einzigen Sulfidmaterialcharge zu extrahieren. Es bestand offensichtlich im Hinblick auf die in den genannten Veröffentlichungen beschriebenen Faktoren, welche die Verteilung des Kupfers zwischen der Schlacke und dem Sulfidmaterial beeinflussen können, ein Vorurteil, mit einer einzigen Sulfidmaterialcharge mehrere Schlackenchargen zu extrahieren. Insbesondere war es nicht vorauszusehen, daß durch das Weglassen von nicht oxydiertem Eisen aus der zum Extrahieren verwendeten Sulfidcharge die Extrahierfähigkeit dieser Charge erheblich gesteigert werden kann, da in der bereits erwähnten USA.-Patentschrift 2 295 219 ein derartiger Zusatz als zur Verbesserung der Extrahierfähigkeit unbedingt notwendig beschrieben wird.

Die Erfindung gestattet eine wirtschaftliche, in großtechnischem Maßstab durchzuführende Extraktion von Kupfer aus Eisensilikatschlacke und stellt daher eine wesentliche Bereicherung der Technik dar. Beispielsweise vermag Eisensulfid aus einer Flammofenschlacke mit einem Gehalt von 38% SiO_2 und 0,37% Cu ohne Mischen und Rühren den Kupfergehalt der Schlacke auf 0,1% herabzusetzen. Kupfersulfid bewirkt eine Verminderung auf 0,7%. Verschiedene Sorten von Kupferstein mit geringem Kupfergehalt (größtenordnungsmäßig 1%) vermögen beispielsweise den Kupfergehalt einer Flammofenschlacke von 0,3% auf etwa 0,05% zu vermindern, wobei sich das Gleichgewicht meistens nach 1½ Stunden einstellt.

Die Erfindung wird an Hand der Zeichnung näher erläutert. Die Figur dieser Zeichnung stellt ein Diagramm dar, welches die Gleichgewichtsverteilung von Kupfer zwischen Stein und Schlacke zeigt.

Dieser Figur ist zu entnehmen, daß es zur Ernie-
drigung des Kupfergehaltes einer Schlacke auf einen
vorbestimmten Wert notwendig ist, diese Schlacke
mit Stein mit einem Kupfergehalt unter einer be-
stimmten oberen Grenze in Berührung zu bringen.
Ähnliche Diagramme können für andere in Schlacke
vorliegende Metalle, insbesondere für Nickel und
Kobalt, aufgearbeitet werden.

Beispielsweise kann man aus einer Konverter-
schlacke, die über 1% Kupfer enthält, unter Verwen-
dung von Kupferstein so lange Kupfer extrahieren,
bis der Gehalt im Kupferstein beispielsweise 30%
beträgt, bevor der Kupferstein aus dem Extraktions-
gefäß entfernt wird. Aus Fig. 1 ist zu ersehen, daß
der Restkupfergehalt in der Schlacke etwas über
0,3% liegt.

Vorzugsweise sollte die erfindungsgemäß zu extra-
hierende Schlacke einen sehr geringen Gehalt an
Magnetit aufweisen. Der Magnetitgehalt der Schlacke
kann in einem getrennten Gefäß vor der Extraktion
oder in dem eigentlichen Extraktionsgefäß vor oder
während der Extraktion in bekannter Weise vermindert
werden.

Obwohl die erfindungsgemäße Extraktion in der
Weise durchgeführt werden kann, daß man die beiden
flüssigen Chargen in Berührung miteinander stehen
läßt, ist es zweckmäßig, beispielsweise durch Rühren
die wirksame Kontaktfläche der beiden Chargen zu
erhöhen, da auf diese Weise die Extraktionsgeschwin-
digkeit erhöht werden kann. Dem Rühren äquivalente
Maßnahmen sind ferner ein Schütteln oder Drehen
des Gefäßes, in dem die Extraktion durchgeführt
wird. Vorzugsweise erfolgt eine Vermischung der zwei
Chargen dadurch, daß durch Düsen oder Lanzen
Luft oder Dampf oder ein Inertgas, beispielsweise
Stickstoff, oder in noch bevorzugter Weise ein re-
duzierendes Gas, in die flüssige Masse eingeblasen
wird. Bei Verwendung eines reduzierenden Gases,
wie beispielsweise eines Gemisches aus Dampf und
Propan, wird der Vorteil erzielt, daß eine gleichzei-
tige Reduktion des Magnetitgehaltes der Schmelze
bewirkt wird. Es können auch Pyrite mit einem der
genannten Gase eingeblasen werden, um den Gehalt
an Magnetit zu vermindern. Jedes feste, flüssige oder
gasförmige Reduktionsmittel kann verwendet werden.
Beispielsweise können Gemische aus Luft oder
Dampf mit pulverisierter Kohle oder mit Heizöl ver-
wendet werden. Nach dem Vermischen werden die
zwei Schichten sich trennen gelassen. Bei einem
Durchmischen der Schmelze kann die ganze Extrak-
tion, d. h. das Durchmischen und das Absetzen, in-
nerhalb von 20 bis 30 Minuten durchgeführt werden.
Im allgemeinen muß das Durchmischen nur während
einer relativ kurzen Zeitspanne, beispielsweise wäh-
rend einer Zeitspanne von 2 bis 3 Minuten, durch-
geführt werden. Auf diese Weise können kupfer-
haltige Eisensilikat-Schlacken in weniger als 30 Mi-
nuten auf einen Gehalt von 0,1% Kupfer abgerei-
chert werden.

Die Temperatur der Schmelze sollte während der
Extraktion derart eingestellt werden, daß eine fließ-
fähige Schmelze vorliegt, die das Vermischen und die
Trennung der zwei flüssigen Phasen ermöglicht. Im
allgemeinen ist eine Temperatur von etwa 1230°C
zufriedenstellend.

Die Extraktion kann in jedem geeigneten Gefäß
oder Ofen durchgeführt werden. Vorzugsweise er-
folgt die Extraktion in einem zylindrischen Kippofen,

wie beispielsweise in einem üblichen Trommelkon-
verter. Der jeweilige Ofen ist mit einem oder meh-
reren Gasbrennern ausgestattet, welche das Bad in
geschmolzenem Zustand halten und eine teilweise
reduzierende oder inerte Atmosphäre ergeben, so
daß eine zu starke Bildung von Magnetit während
des Extraktionsverfahrens verhindert wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des
erfindungsgemäßen Extraktionsverfahrens wird das
Extraktionsgefäß zuerst mit Schwefelkies beschickt,
der in den Zustand von geschmolzenem Eisen(II)-
sulfid gebracht wird. Dann wird kupferhaltige Eisen-
silikat-Schlacke zugesetzt, worauf die Gesamtbe-
schickung auf etwa 1230°C erhitzt wird. Anschlie-
ßend werden Luft oder Dampf oder ein Gemisch
aus Dampf und Propan oder Stickstoff durch ent-
sprechend angeordnete Winddüsen oder Lanzen in
die Sulfidschicht eingeblasen. Das Blasen wird wäh-
rend einer Zeitspanne von 2 bis 3 Minuten durchge-
führt, worauf die Schmelze absetzen gelassen wird.
Nach einem 20 bis 25 Minuten dauernden Absetzen
wird die Schlackenschicht abgezogen. Dann wird eine
frische Eisensilikat-Schlackencharge zugeführt, wor-
auf das Blasen und Absetzen wiederholt werden. Der
tägliche Zyklus kann beliebig oft wiederholt wer-
den. Dabei steigt der Kupfergehalt des Eisensulfids
allmählich an. Das Verfahren kann so lange fortge-
setzt werden, bis der Gehalt an extrahiertem Kupfer
in der Sulfidschicht auf 10% oder mehr angestiegen
ist. Die Extraktionsdauer richtet sich auch danach,
wie weit die Eisensilikat-Schlacke an Kupfer abge-
reichert werden soll. Es kann erforderlich sein, fri-
schen Schwefelkies dem Bad in Abständen zuzu-
geben, um den durch Oxydation in Eisenoxyd über-
führten Schwefelkies zu ersetzen. Die Zugabe von
Schwefelkies kann beispielsweise während des Ver-
mischens durch Einblasen durch die Lanzen oder
Winddüsen mit irgendeinem der Gase, die zum Be-
wegen des Bades verwendet werden, erfolgen. Die
Sulfidschicht kann aus dem Extraktionsgefäß abge-
zogen und in der üblichen Weise zur Gewinnung des
Kupfers aufgearbeitet werden.

Wahlweise kann der Schwefelkies in einem ge-
trennten Ofen geschmolzen werden, um geschmol-
zenes Eisen(II)-sulfid zu bilden. Dieses Eisensulfid
kann dann anschließend in das Extraktionsgefäß ein-
geführt werden, bevor eine Eisensilikat-Schlacke zu-
gegeben wird.

Die sehr große Kupferextraktionsgeschwindigkeit,
die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen
Verfahrens erzielt wird, gestattet die Verarbeitung
großer Volumina an Eisensilikat-Schlacke in verhält-
nismäßig kleinen Ofen, so daß das erfindungsgemäße
Verfahren auch im Hinblick auf die Tatsache, daß
erhebliche Gehalte an Kupfer aus der Schlacke ex-
trahiert werden können, von erheblichem wirtschaft-
lichen Interesse ist.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung.

Beispiel 1

Extraktionsofen	4,91 m, Konverter mit Ölbrenner und Winddüsen
Heizölzufuhr zum Brenner	455 l/std.
Dem Ofen zugeführtes FeS	75 Tonnen/Tag
Volumen der FeS-Schicht	16 m ³

Tiefe der FeS-Schicht	76 cm
Dem Ofen zugeführte Schlacke	60 Tonnen/Charge
Volumen der Schlackenschicht	15 m ³
Tiefe der Schlackenschicht . .	49 cm
Anzahl der Schlackenchargen	50 pro Tag
Durchschnittliche Zeit pro Charge	30 Minuten
Gesamte behandelte Schlacke	3000 Tonnen pro Tag
Durchschnittlicher anfäng- licher Kupfergehalt der Schlacke	0,37%
Durchschnittlicher Endkup- fergehalt der Schlacke	0,12%
Anfänglicher Kupfergehalt des FeS	—
Endkupfergehalt des FeS . . .	10%
Kupferausbeute	7,5 Tonnen/Tag
Gewicht von Schlacke/ Gewicht des Kupfersteins . .	40 : 1

Die folgenden Beispiele erläutern die Ausführungsformen der Erfindung.

Beispiel 2

35-Tonnen Schwefelkies werden in einem ölbefeuerten Trommelkonverter geschmolzen, wobei etwa 20 Tonnen eines geschmolzenen Steins mit 4,5% Cu und 63,1% Fe bei einer Temperatur im Bereich von 1093 bis 1232°C erhalten werden. Eine Pfanne (13 Tonnen) Konverterschlacke (Cu=1,6%, SiO₂=30,0%) wird zugegeben. Nach einem 17 Minuten dauernden Absetzen wird dem Bad eine Probe entnommen, deren Kupferanalyse einen Wert von 0,31% ergibt. Daraus geht hervor, daß allein das Gießen dazu ausreicht, um die Schlacke auf einen sehr niedrigen Kupfergehalt zu bringen. Dann wird während einer Zeitspanne von 5 Minuten Luft durch das Bad in einer Menge von 198 m³/Minute geblasen. Eine Analyse des Bades zeigt einen Kupfergehalt von 0,24%. Nach weiterem 15 Minuten dauernden Absetzen enthält die Schlacke 0,18% Kupfer. Eine Probe der abgeschöpften Schlacke ergibt einen Kupfergehalt von 0,21%. Der im Konverter verbleibende Stein enthält 5,6% Kupfer. Nach dem Abziehen der Schlacke werden weitere zwei Pfannen (26 Tonnen) Konverterschlacke (Cu=1,0%, SiO₂=29,5%) dem Bad zugesetzt. Nach einem 15 Minuten dauernden Absetzen enthält die Schlacke 0,43% Kupfer, woraus wiederum die günstige Wirkung des Eingießens der Schlacke in den Stein ersichtlich ist. In das Bad wird dann während einer Zeitspanne von 5 Minuten Luft in einer Menge von 255 m³/Minute eingeblasen. 60 Minuten nach dem Blasen ergibt eine Probe der Schlacke einen Kupfergehalt von 0,35%.

Bei der Durchführung eines weiteren Versuchs wird eine Pfanne (13 Tonnen) Konverterschlacke (Cu=0,93%, SiO₂=33,2%) in eine Schlacke in einem ölbefeuerten Trommelkonverter gegossen. Luft wird während einer Zeitspanne von 5 Minuten in das Bad in einer Menge von 170 m³/Minute eingeblasen. 20 Minuten nach dem Blasen zeigt eine Probe der Schlacke einen Kupfergehalt von 0,42%. Der Stein weist einen Kupfergehalt von 26,1% und einen Eisengehalt von 45,1% auf.

Dieses Beispiel zeigt deutlich die Herabsetzung des

Kupfergehaltes der Schlacke, die bei einem großen Schlackenvolumen schnell erzielt wird.

Beispiel 3

5 In einem Ofen werden verschiedene Schlackenchargen, die 0,35% Kupfer enthalten (11,3 kg) mit einem Stein (6,8 kg) mit einem geringen Kupfergehalt in der Weise vermischt, daß in das Bad durch eine Lanze während einer Zeitspanne von 15 Minuten Stickstoff eingeblasen wird, worauf absitzen gelassen wird. Bei einem Gehalt des Steins von weniger als 1% Kupfer wird der Kupfergehalt der Schlacke auf weniger als 0,10% vermindert. Bei einem Gehalt des Steins von 8% Kupfer fällt das Kupfer von 0,45% vor dem Blasen auf 0,23% 15 Minuten nach dem Blasen sowie auf einen Endwert von 0,15% nach 30 Minuten.

Bei einem weiteren Versuch wird das Blasen während einer Zeitspanne von 5 Minuten unter Verwendung von zwei Lanzen durchgeführt. Das Einblasen erfolgt in die Steinschicht, die hauptsächlich aus 340 kg Schwefelkies besteht. Die Dicke der Steinschicht beträgt etwa 11,4 cm, die Schlacke besitzt die gleiche Dicke (Schlackengewicht=454 kg). Der Kupfergehalt des Steins beträgt 5%, während der Kupfergehalt der Schlacke zu 0,26% ermittelt wird. Das zum Blasen verwendete Gas ist ein Gemisch aus Dampf und Propan. 90 Minuten nach Beendigung des Blasens ist der Kupfergehalt der Schlacke auf 0,16% verringert, während nach 36 Minuten der Kupfergehalt auf 0,09% abgefallen ist. Ein zusätzliches zweimaliges Blasen mit einer Zeitdauer von jeweils 15 Minuten ändert diesen Endwert des Kupfergehaltes der Schlacke praktisch nicht, woraus hervorgeht, daß eine Blaszeit von weniger als 5 Minuten ausreicht, um einen innigen Kontakt zwischen der Schlacke und dem Stein zu erzielen.

Dieses Beispiel zeigt ebenfalls die rasche Herabsetzung des Kupfergehaltes einer Flammofenschlacke unter Verwendung eines geringwertigen Kupfersteins.

Beispiel 4

Bei der Durchführung einer anderen Versuchsreihe werden etwa 340 g Schlacke (2,2% Cu) und etwa 340 g Stein (5% Cu) getrennt in einem gasbefeuerten Ofen geschmolzen, worauf die Schlacke durch den Stein gegossen wird. In die Schlacke wird 1/2 Minute lang Stickstoff geblasen. Nach 30 Minuten ergibt eine Schlackenprobe einen Gehalt von 0,16% Cu. Die Schlacke wird dann von dem Stein abgetrennt. Weitere 340 g Schlacke werden in den Stein gegossen, worauf die Schlacke wie vorher während einer Zeitspanne von 1/2 Minute mit Stickstoff verblasen wird. Nach 30 Minuten ergibt eine Schlackenprobe einen Gehalt von 0,19% Cu. Die Schlacke wird wiederum vom Stein abgetrennt, worauf der Stein zur Behandlung einer dritten Schlackencharge eingesetzt wird, die auf einen Kupfergehalt von 0,23% gebracht wird. Zu diesem Zeitpunkt beträgt der Kupfergehalt im Stein 12,9%. Sechs Schlackenchargen werden nacheinander mit dem gleichen Stein in der beschriebenen Weise behandelt. Am Ende des 6. Reinigungszyklus beträgt der Gehalt des Steins an Kupfer 22,5%, während der Kupfergehalt der Schlacke zu 0,29% ermittelt wird.

Bei der Durchführung einer weiteren Versuchsreihe wird eine Steincharge nacheinander bei einem ungefähren Gewichtsverhältnis von 1 : 1 mit 10 Schlacken-